



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 26 842 A 1**

⑤① Int. Cl.⁸:
G 03 G 5/14
// G 03 G 5/043

⑳ Aktenzeichen: 197 26 842.0
㉔ Anmeldetag: 24. 6. 97
㉕ Offenlegungstag: 2. 1. 98

DE 197 26 842 A 1

③① Unionspriorität:

8-163539 25.06.96 JP

⑦① Anmelder:

Fuji Electric Co., Ltd., Kawasaki, Kanagawa, JP

⑦④ Vertreter:

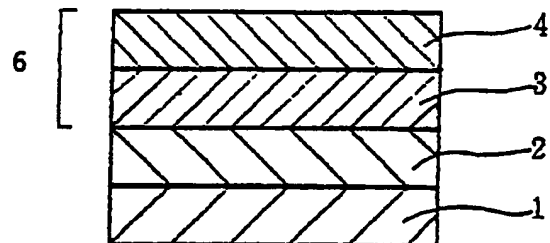
May, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80538
München

⑦② Erfinder:

Kitagawa, Kyoko, Kawasaki, Kanagawa, JP;
Nogami, Sumitaka, Kawasaki, Kanagawa, JP

⑤④ Elektrofotografischer Fotoleiter

⑤⑦ Die Erfindung schafft einen elektrofotografischen Fotoleiter mit einer dicken Unterschicht, die geringen elektrischen Widerstand, hohe Beständigkeit gegen schädigende Umgebung und geringe Veränderung der elektrischen Eigenschaften nach wiederholter Langzeitverwendung zeigt. Der erfindungsgemäße elektrofotografische Fotoleiter weist ein leitendes Substrat 1, auf diesem eine Unterschicht 2 und auf der Unterschicht 2 eine fotoleitende Schicht 6 auf. Die Unterschicht 2 enthält erfindungsgemäß eine Metalloxyverbindung und eine elektrophile Verbindung.



DE 197 26 842 A 1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

5 Die Erfindung betrifft eine Unterschicht des elektrofotografischen Fotoleiters, besonders deren Bestandteile.

Stand der Technik

10 Von den üblichen elektrofotografischen Fotoleitern, welche auf dem leitenden Substrat eine fotoleitende Schicht aufweisen, wurden bisher hauptsächlich sogenannte organische Fotoleiter vom Laminat-Typ verwendet, worin eine Ladungserzeugungsschicht und eine Ladungstransportschicht funktional voneinander getrennt sind. Elektrofotografische Fotoleiter müssen verschiedene günstige Eigenschaften zeigen, einschließlich hoher Emp-
 15 findlichkeit, ausgezeichneter Standfestigkeit gegen wiederholtes Drucken, ausgezeichneten Widerstand gegen ungünstige Umgebungsbedingungen, hohe Auflösung und hohe Gradation. Man verlangt von den elektrofotografischen Fotoleitern auch, daß sie keine Defekte, wie schwarze Flecken, Löcher und Schleier verursachen.

Viele der organischen Fotoleiter vom Laminat-Typ weisen eine auf einem leitenden Substrat laminierte Ladungserzeugungsschicht und eine auf dieser laminierte Ladungstransportschicht auf. Da die Ladungserzeugungsschicht mit einer äußerst geringen Dicke von sub-mikron gebildet wird, verursachen kleinste Defekte, Kratzer, Kontaminierung und Abscheidungen Ungleichmäßigkeit der Filmqualität der Ladungserzeugungsschicht. Die Ungleichmäßigkeit der Filmqualität der Ladungserzeugungsschicht erzeugt weitere Bilddefekte. Es
 20 ist vorgeschlagen worden, die Fotoleiter mit einer Unterschicht als Zwischenschicht zu versehen, um das Auftreten solcher Bilddefekte zu verhindern. Die Unterschicht wird auch angeordnet, um zu verhindern, daß durch Injektion der Ladungen vom leitenden Substrat während des Aufladens des Fotoleiters das Ladungspotential absinkt. Die injizierten Ladungen weisen nämlich entgegengesetzte Polarität zur Aufladungspolarität des
 25 Fotoleiters auf.

Die Unterschicht ist nötig, um die Haftung zwischen dem leitenden Substrat und der fotoleitenden Schicht zu verbessern und die oben beschriebenen Defekte, Kratzer, Kontaminierung und Abscheidungen abzudecken, und auch um die oben beschriebene Ladungsinjektion entgegengesetzter Polarität vom leitenden Substrat her zu
 30 blockieren.

Für die Unterschicht sind viele Arten von Harzschichten vorgeschlagen worden, so eine 6-Nylon-Schicht in JP-A-548-47344; eine Unterschicht, welche lösungsmittellösliches Nylon enthält in JP-A-552-25638 und eine Polyamidharzschicht in JP-A-558-30757.

Problemlage und Aufgabe der Erfindung

35 Der elektrische Widerstand und damit die elektrischen Eigenschaften dieser Harzschichten verändern sich stark mit dem Feuchtigkeitsgehalt der Umgebung, da sie verhältnismäßig stark hygroskopisch sind. Zur Vermeidung dieses Problems ist die Dicke der Harzschicht unvermeidlich begrenzt. Andererseits führt eine solche begrenzte Dicke der Harzschicht zu Beschichtungsdefekten, wie Pin-holes und Kratern infolge der Ungleichmäßigkeit des leitenden Substrats.

Zur Vermeidung der oben beschriebenen Beschichtungsdefekte sind Harzschichten vorgeschlagen, welche ein nicht hygroskopisches Harz und darin dispergiertes feines elektrisch leitendes Pulver enthalten. So beschreibt JP-B-562-42498 eine Unterschicht, die in einem Harz dispergierte kleine elektrisch leitende Körner enthält. JP-B-563-19869 beschreibt eine Unterschicht, die in einem Harz dispergierte elektrisch leitende Titanoxid-Teil-
 45 chen aufweist. Jedoch werden während des Beschichtens mit der Beschichtungsflüssigkeit für die Ladungserzeugungsschicht leicht Beschichtungsdefekte erzeugt, da die Oberfläche der Harzschicht durch die daraus vorstehenden kleinen Teilchen aufgeraut ist. Die geprüften japanischen Patentschriften JP-B-H01-51183 und JP-B-H01-51185 schlagen vor, die Harzschicht, welche elektrisch leitende kleine Teilchen enthält, weiter mit einer transparenten Harzschicht mit geringem elektrischen Widerstand zu beschichten. Die Aufbringung der zusätzli-
 50 chen transparenten Harzschicht vergrößert jedoch die Zahl der Herstellungsschritte und damit die Herstellungskosten.

Zur Vermeidung dieser Probleme sind verschiedene Materialien, welche sich gleichmäßig in den für die Unterschicht benutzten Harzen lösen und eine Schicht mit niedrigem Widerstand bilden, als Bestandteile der
 55 Unterschicht vorgeschlagen worden. JP-A-H02-59767 beschreibt eine Unterschicht mit Gehalt an einer in Poly(vinylacetal) gelöstem Organotitanverbindung. JP-A-558-93062 beschreibt eine Unterschicht mit einem Harz und einer Organometallverbindung, wie einer Metallalkylverbindung, Metallalkoxyverbindung und Metallacetylacetat, jedoch ist die Harzflüssigkeit, welche irgendeine dieser Organometallverbindungen enthält, instabil. Die Organometallverbindung scheidet sich allmählich aus der Harzflüssigkeit ab.

JP-A-563-25661 und JP-A-564-46762 beschreiben eine Unterschicht, in der Ferrocen als eine stabile Organometallverbindung im Harz gelöst ist. Jedoch soll diese Unterschicht 2 µm oder weniger dick sein, um einen
 60 genügend geringen elektrischen Widerstand zu realisieren.

Im Hinblick auf die erwähnten Schwierigkeiten bezweckt die Erfindung einen elektrofotografischen Fotoleiter mit einer dicken Unterschicht, welche niedrigen elektrischen Widerstand zeigt. Ferner soll erfindungsgemäß
 65 ein elektrofotografischer Fotoleiter geschaffen werden, der eine Unterschicht aufweist, die gegen Umweltveränderungen sehr beständig ist. Ferner bezweckt die Erfindung einen elektrofotografischen Fotoleiter mit einer Unterschicht, dessen elektrische Eigenschaften sich bei wiederholter Verwendung während einer langen Zeit nicht verändern.

Maßnahmen zur Lösung der Aufgabe

Gemäß einem Aspekt der Erfindung wird ein elektrofotografischer Fotoleiter bereitgestellt, der ein leitendes Substrat, auf diesem eine Unterschicht, die eine Harzkomponente, eine Metallocenverbindung und eine elektrophile Verbindung enthält, und auf der Unterschicht eine fotoleitende Schicht aufweist.

Der elektrische Widerstand der eine Metallocenverbindung und eine elektrophile Verbindung enthaltenden Unterschicht ist niedriger als der einer Unterschicht, die keine elektrophile Verbindung enthält.

Die Erfindung wird weiter erläutert durch die folgende Beschreibung mit Bezug auf die beigegeführten Figuren. Hierin zeigen:

Fig. 1 einen schematischen Querschnitt eines erfindungsgemäßen negativ aufgeladenen elektrofotografischen Fotoleiters mit Funktionstrennung;

Fig. 2 einen schematischen Querschnitt eines erfindungsgemäßen positiv aufgeladenen elektrofotografischen Fotoleiters mit Funktionstrennung;

Fig. 3 einen schematischen Querschnitt eines erfindungsgemäßen elektrofotografischen Fotoleiters mit einer einschichtigen fotoleitenden Schicht.

Bezugszeichenliste

1 leitendes Substrat

2 Unterschicht

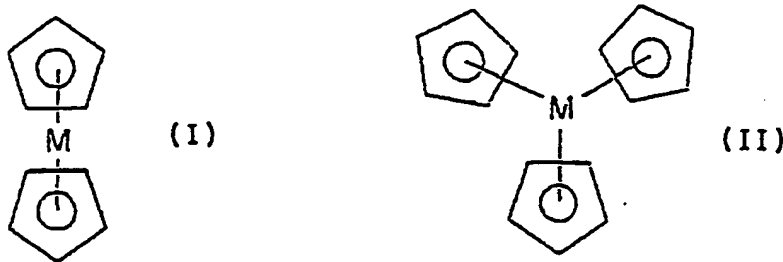
3 Ladungserzeugungsschicht

4 Ladungstransportschicht

5 Oberflächenschutzschicht (Deckschicht)

6 fotoleitende Schicht

Die für die Unterschicht verwendete Metallocenverbindung enthält zwei oder drei Cyclopentadienylringe und verschiedene Übergangsmetalle. Die durch die Formel (I)



wiedergegebene Metallocenverbindung enthält als Übergangsmetall (M) Fe, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Mo, Ru, Lu, Ta oder W.

Die Metallocenverbindung der chemischen Formel (II) enthält als Übergangsmetall (M) Se oder Y. Es können auch Derivate dieser Metallocenverbindungen verwendet werden.

Im einzelnen werde Ferrocen, Magnesocen, Chromocen, Cobaltocen, Vandocen, Titanocen, Nickelocen, Zirconocendichlorid, Vanadocendichlorid, Titanocendichlorid, Ferrocenessigsäure, Ferrocencarbaldehyd, Ferrocencarbonsäure, Ferrocenmethanol, Ferrocendimethanol, Ferrocendicarbonsäure und Ferrocenylundecylpoly(oxyethylenether) verwendet.

Zu den in Kombination mit der Metallocenverbindung verwendeten elektrophilen Verbindung gehören Chinon- und Benzochinon-Verbindungen, aromatische Carbonsäuren, wie Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Trimellitsäure, Trimellitsäureanhydrid, Pyromellitsäure, Dichlorophthalsäure und Hexachlorophthalsäure, und Cyanoverbindungen, wie Tetracyanoethylen und 7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan. Die elektrophile Verbindung wird im Molverhältnis 1:1 bezüglich der Metallocenverbindung verwendet.

Die durch die oben beschriebene Kombination erhaltene Zusammensetzung wird vorzugsweise in einer Bindemittellösung gelöst, um die Filmbildung zu erleichtern. Die Unterschicht wird auf dem leitenden Substrat gebildet, indem man dieses mit der Bindemittellösung, in der die oben beschriebene Zusammensetzung gelöst ist, beschichtet.

Zu den Bindemittelharzen gehören kondensierte Harze, wie Polyamidharz, Polyesterharz, Polyurethanharz, Polycarbonatharz und Epoxyharz, und härtende Harze, wie Vinylchloridharz, Acrylharz, Poly(vinylketonacetal)harz, Phenolharz, Harnstoffharz, Melaminharz, Guanaminharz und Furanharz.

Obgleich es von den gewünschten Eigenschaften der Unterschicht abhängt, werden von 0,1 bis 50 Gew.-% der Metallocenverbindung dem Bindemittel zugesetzt.

Die Unterschicht wird mit 0,1 bis 20 µm, vorzugsweise 2 bis 10 µm Dicke gebildet.

Das Potential eines elektrofotografischen Fotoleiters, der die Unterschicht mit der oben beschriebenen Zusammensetzung aufweist, verändert sich nur wenig in verschiedenen Umgebungen, besonders solcher mit niedriger Temperatur und niedriger Feuchtigkeit und solcher mit hoher Temperatur und hoher Feuchtigkeit. Der erfindungsgemäße elektrofotografische Fotoleiter erleichtert es, stabile Bilder zu erhalten.

Die Erfindung wird weiter erläutert durch die folgende Beschreibung von Ausführungsformen.

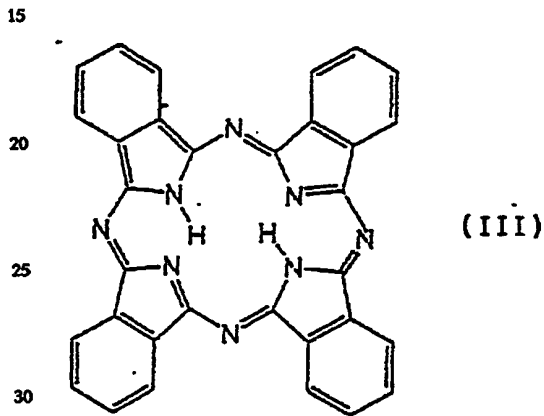
Erste Ausführungsform (E1)

Es wurde ein Aluminiumsubstrat von 30 mm Außendurchmesser und 255 mm Länge verwendet, dessen Oberflächenrauigkeit 3,0 µm in der maximalen Höhe R_{max} betrug.

Die Beschichtungsflüssigkeit für die Unterschicht wurde wie folgt hergestellt.

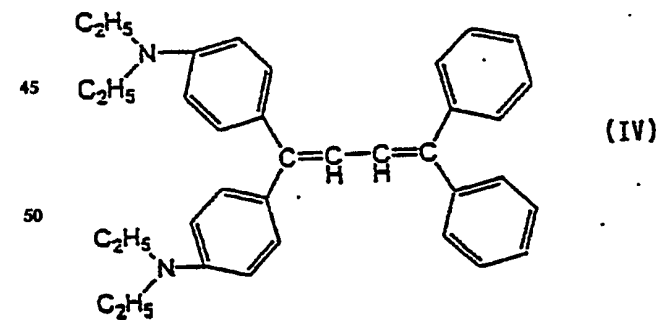
5 Gew.-Teile Melaminharz (Uban 2020; Hersteller Mitsui Toatsu Chemicals Inc.) wurden in einer Lösungsmittelmischung aus 50 Gew.-Teilen Methanol und 50 Gew.-Teilen Methylenchlorid gelöst. 6 Gew.-Teile Titanoxid (P-25; Hersteller Nippon Aerozil Co., Ltd.), 3 Gew.-Teile Ferrocen und 3 Gew.-Teile Trimellitsäure wurden zugesetzt. Die Beschichtungsflüssigkeit für die Unterschicht wurde erhalten durch Dispergieren der so hergestellten Mischung in einer Horizontal-Sandmühle (Dyno-Mill; Hersteller Shinmaru Enterprises Corporation) während 2 Stunden. Eine Unterschicht von 10 µm Dicke wurde gebildet, indem man die auf das Aluminiumsubstrat aufgetragene Beschichtungsflüssigkeit 15 Minuten bei 120°C trocknete.

Die Beschichtungsflüssigkeit für die Ladungserzeugungsschicht wurde wie folgt hergestellt: 10 Gew.-Teile eines X-Typ metallfreien Phthalocyanins der folgenden Formel (III)

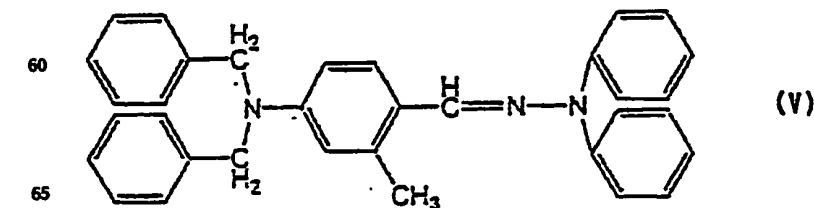


und 10 Gew.-Teile eines Poly(vinylbutyral)harzes (SLEC BM-2; Hersteller Sekisui Chemical Co., Ltd.) wurden in 100 Gew.-Teilen Cyclohexan während 7 Stunden in einer Sandmühle, die Zirkondioxidkugeln mit 0,25 mm Durchmesser als Feinpulverisiermedium verwendet, dispergiert. Die Beschichtungsflüssigkeit für die Ladungserzeugungsschicht wurde erhalten, indem man die Dispersionsflüssigkeit mit 500 Gew.-Teilen Tetrahydrofuran verdünnte. Eine 0,3 µm dicke Ladungserzeugungsschicht wurde gebildet, indem man die Unterschicht durch Tauchbeschichtung mit der Beschichtungsflüssigkeit beschichtet und 30 Minuten bei 100°C trocknete.

Die Beschichtungsflüssigkeit für die Ladungstransportschicht wurde hergestellt durch Auflösen von 3 Gew.-Teilen eines durch die chemische Formel (IV)



wiedergegebenen Ladungstransportmittels, 7 Gew.-Teilen eines anderen, durch die chemische Formel (V)



wiedergegebenen Ladungstransportmittels, 10 Gew.-Teilen Polycarbonatbindemittelharz (PCZ-300, Molekular-

gewicht 30 000, Hersteller Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.) und 0,1 Gew.-Teil Dibutylhydroxytoluol (BHT) in 90 Gew.-Teilen Methylenchlorid.

Die Beschichtungsflüssigkeit wurde auf die Ladungserzeugungsschicht aufgebracht und 30 Minuten bei 100°C getrocknet, um eine 20 µm dicke Ladungstransportschicht zu bilden.

Auf diese Weise wurde ein dreischichtiger elektrofotografischer Fotoleiter der ersten Ausführungsform hergestellt. 5

Zweite Ausführungsform (E2)

Der elektrofotografische Fotoleiter einer zweiten Ausführungsform wurde in der gleichen Weise wie bei der ersten Ausführungsform hergestellt, außer daß das Ferrocen der ersten Ausführungsform in der zweiten Ausführungsform durch Titanocen ersetzt wurde. 10

Dritte Ausführungsform (E3)

Der elektrofotografische Fotoleiter einer dritten Ausführungsform wurde in der gleichen Weise wie bei der ersten Ausführungsform hergestellt, außer daß das Ferrocen der ersten Ausführungsform in der dritten Ausführungsform durch Ferrocencarbonsäure ersetzt wurde. 15

Vierte Ausführungsform (E4)

Der elektrofotografische Fotoleiter einer vierten Ausführungsform wurde in der gleichen Weise wie bei der ersten Ausführungsform hergestellt, außer daß die Unterschicht der vierten Ausführungsform mit 2 µm Dicke gebildet wurde. 20

Vergleichsbeispiel 1 (C1)

Der elektrofotografische Fotoleiter eines Vergleichsbeispiels 1 wurde in der gleichen Weise wie bei der ersten Ausführungsform, jedoch ohne Verwendung von Trimellitsäure hergestellt. 25

Vergleichsbeispiel 2 (C2)

Der elektrofotografische Fotoleiter des Vergleichsbeispiels 2 wurde in der gleichen Weise wie bei der ersten Ausführungsform, jedoch ohne Verwendung des Ferrocens hergestellt. 30

Vergleichsbeispiel 3 (C3)

Der elektrofotografische Fotoleiter des Vergleichsbeispiels 3 wurde in der gleichen Weise wie bei der ersten Ausführungsform, jedoch ohne Verwendung des Ferrocens und der Trimellitsäure hergestellt. 35

Die wie oben beschrieben hergestellten Fotoleiter wurden untersucht und bewertet hinsichtlich Auftreten von Memory-Phänomenen, von kleinen schwarzen Flecken und Hellpotential V_i in einer Umgebung von hoher Temperatur und hoher Feuchtigkeit (35°C, 85% R.F.), in einer Umgebung von niedriger Temperatur und niedriger Feuchtigkeit (5°C, 30% R.F.) und nach Langzeitverwendung (10 000 Zyklen von Wiederholdrucken). Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt. 40

Das Hellpotential V_i wurde in einem Prüfgerät für Fotoleitungsverfahren gemessen. Die auf dem Prüfgerät montierten Fotoleiter wurden mit der Umfangsgeschwindigkeit von 78,5 mm/s gedreht und durch ein Corotron auf etwa -600 V aufgeladen. Die Fotoleiter wurden 5 Sekunden im Dunkeln belassen und dann mit der Wellenlänge von 780 nm und der Bestrahlungsstärke von 2 µW/cm² bestrahlt. Das Potential 0,2 Sekunden nach der Lichtbestrahlung wurde gemessen als das Hellpotential V_i . 45

Das Auftreten der Memory-Bilder und schwarzen Flecken wurde in der folgenden Weise untersucht. Die Fotoleiter wurden auf einen Laserprinter montiert und aufgeladen. Latente Buchstabenbilder, die auf der oberen Hälfte eines Blattes von DIN A 4 Papier exponiert waren und ein latentes massiv-schwarzes Bild, das auf der unteren Hälfte des Papiers exponiert war, wurden durch die Umkehrentwicklungsmethode entwickelt. Die Restbilder, sogenannte "Memory-Bilder", die auf die Hysterese der Belichtung und Nichtbelichtung zurückgehen, die durch den Unterschied in den elektrischen Eigenschaften der belichteten und nicht belichteten Teile des Fotoleiters verursacht sind, wurden untersucht. Die Schleierdefekte, die in einem durchgehend weißen Bild verursacht werden, sogenannte "kleine schwarze Flecken" wurden ebenfalls untersucht. Es zeigten sich keine Memory-Bilder und keine kleinen schwarzen Flecken in einem ausgezeichneten Bild. 50 55

In den Fotoleitern der Vergleichsbeispiele, welche entweder eine oder beide von Metallocenverbindung und elektrophile Verbindung in der Unterschicht nicht enthalten, werden Memory-Bilder in der Umgebung von niedriger Temperatur und niedriger Feuchtigkeit verursacht, kleine schwarze Flecken in der Umgebung von hoher Temperatur und hoher Feuchtigkeit, und Memory-Bilder und kleine schwarze Flecken bei 10 000 Zyklen von wiederholter Verwendung. Ein Anstieg des Hellpotentials V_i tritt bei niedriger Temperatur und niedriger Feuchtigkeit und bei 10 000 Zyklen der wiederholten Verwendung auf. Dagegen werden in den Fotoleitern der Ausführungsformen in den obigen Testumgebungen sowie bei 10 000 Zyklen wiederholter Verwendung keine Memory-Bilder und auch keine kleinen schwarzen Flecken verursacht. Das Hellpotential V_i der Ausführungsformen ist stabil. Durch Vergleich der ersten und vierten Ausführungsform ersieht man, daß die dicke Unterschicht der ersten Ausführungsform keinerlei Anstieg des Hellpotentials V_i bewirkt. Daher erleichtert es die erfindungs- 60 65

gemäß dicke Unterschicht, ausgezeichnete Bilder zu erhalten.

Probe	Zusammensetzung der Unterschicht (Gew.-T.)	Eigenschaften	bei 5°C und 30% R.F.	bei 35°C und 85% R.F.	Nach 10.000 mal Gebrauch
E1	Melaminharz (5) Titanoxid (6) Ferrocen (3) Trimellitsäure (3)	Memory schw. Flecken V ₁	nein nein -81	nein nein -58	nein nein -60
E2	Melaminharz (5) Titanoxid (6) Titanocen (3) Trimellitsäure (3)	Memory schw. Flecken V ₁	nein nein -85	nein nein -69	nein nein -71
E3	Melaminharz (5) Titanoxid (6) Ferrocencarbonensäure (3) Trimellitsäure (3)	Memory schw. Flecken V ₁	nein nein -79	nein nein -65	nein nein -68
E4	Melaminharz (5) Titanoxid (6) Ferrocen (3) Trimellitsäure (3)	Memory schw. Flecken V ₁	nein nein -70	nein nein -63	nein nein -62
C1	Melaminharz (5) Titanoxid (6) Ferrocen (3)	Memory schw. Flecken V ₁	ja nein -125	nein ja -89	ja ja -105
C2	Melaminharz (5) Titanoxid (6) Trimellitsäure (3)	Memory schw. Flecken V ₁	ja nein -130	nein ja -92	ja ja -110
C3	Melaminharz (5) Titanoxid (6)	Memory schw. Flecken V ₁	ja nein -141	nein ja -85	ja ja -122

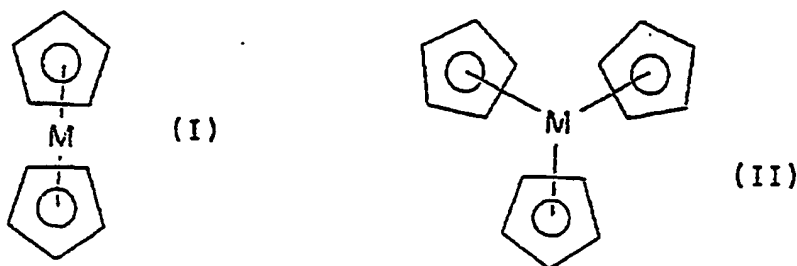
Wirkung der Erfindung

Erfindungsgemäß wird der elektrische Widerstand der Unterschicht des elektrofotografischen Fotoleiters durch die in der Unterschicht enthaltene Metallocenverbindung und elektrophile Verbindung herabgesetzt. Der niedrige elektrische Widerstand der Unterschicht erleichtert es, die Unterschicht dicker auszubilden. Die dicke Unterschicht verbessert die Beständigkeit des Fotoleiters gegen schädigende Umgebungen, und die Eigenschaften des elektrofotografischen Fotoleiters verändern sich nach wiederholter Verwendung über einen langen Zeitraum nur wenig von den ursprünglichen Eigenschaften.

Patentansprüche

1. Elektrofotografischer Fotoleiter mit einem leitenden Substrat, einer auf diesem angebrachten Unterschicht und einer auf der Unterschicht ausgebildeten fotoleitenden Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Unterschicht (2) eine Harzkomponente, eine Metallocenverbindung und eine elektrophile Verbindung enthält.

2. Elektrofotografischer Fotoleiter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallocenverbindung der Formel (I) entspricht, worin M das Metall Fe, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Mo, Ru, Lu, Ta oder W ist, oder der Formel (II) entspricht, worin das Metall Se oder Y ist.



Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

Fig. 1

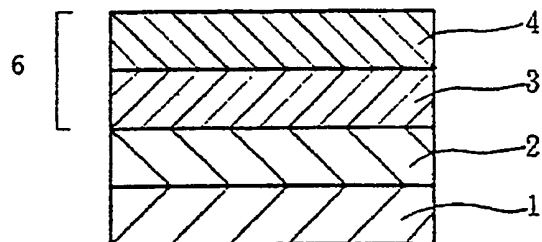


Fig. 2

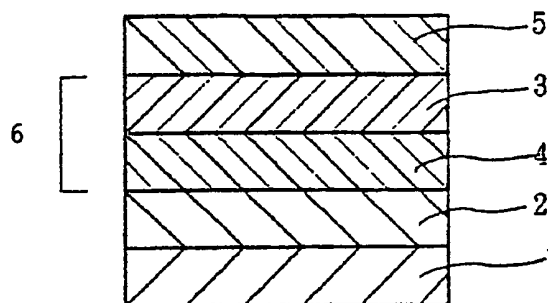


Fig. 3

